

МЕТОДЫ УСТАНОВЛЕНИЯ МЕХАНИЗМОВ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Знание механизмов органических реакций необходимо для:

- оптимизации производственных процессов получения продуктов;
- классификации органических реакций;
- предсказания механизмов новых реакций;
- синтеза новых соединений.

Предполагаемый механизм реакции следует рассмотреть как более или менее вероятную гипотезу. Этот механизм должен непротиворечиво объяснять все установленные экспериментальные факты, обладать предсказательной силой: на его основе можно было бы прогнозировать поведение реагирующей системы. Если при проверке предложенного механизма получен отрицательный результат, то данный механизм подлежит пересмотру. Если получен положительный результат, то это увеличит правдоподобность данной гипотезы.

Оценку правильности принятого механизма проводят по многим критериям. Механизм должен объяснять:

- ✓ образование всех продуктов реакции;
- ✓ предсказывать образование продуктов хотя бы приблизительно в том соотношении, которое наблюдается экспериментально;
- ✓ стереохимию реакции;
- ✓ воспроизводится на веществах иного изотопного состава;
- ✓ наблюдаемый кинетический изотопный эффект или его отсутствие и т. д.
- ✓ влияние изменений условий реакции на ее скорость и состав продуктов.

Наличие **промежуточных продуктов** должно быть доказано экспериментально. При этом выделенный промежуточный продукт должен приводить к образованию целевого соединения в условиях реакции. Скорость образования целевого продукта из промежуточного не должна противоречить наблюдаемой общей скорости процесса (скорость образования целевого продукта из промежуточного не может быть ниже скорости образования продукта из исходного сырья в тех же условиях).

Выявление механизма органической реакции осуществляется в несколько этапов:

- проработка литературы;
- выдвижение одной или нескольких гипотез;
- экспериментальные исследования:

проведение серии синтезов и определение строения и выходов всех продуктов взаимодействия. Причем степень превращения основного реагента д.б.

не менее 80%;

- исследование промежуточных продуктов (метод химической ловушки: добавляют вещества, с которыми промежуточные продукты образуют нерастворимые соединения);

- выяснение - какие связи разрываются и образуются в ходе реакции (использование изотопов);

- составление стехиометрического уравнения реакции;

- кинетические исследования (кинетический изотопный эффект).

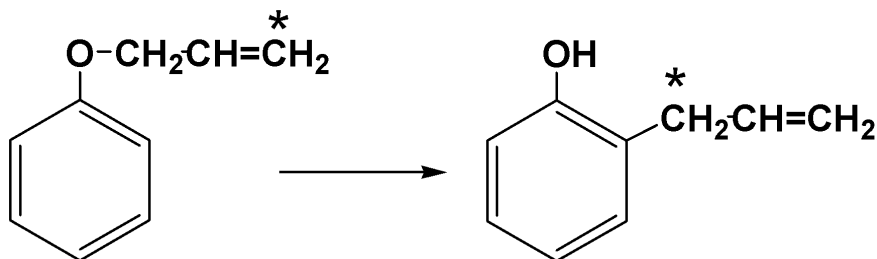
На каждом этапе проводится анализ и совершенствование выдвинутых гипотез.

Метод изотопных меток

Позволяет установить какие связи разрываются, а какие образуются в ходе химических превращений.

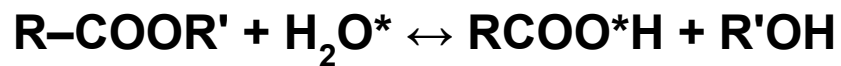
Например,

1. Перегруппировка Кляйзена (перегруппировка О-аллиловых эфиров фенолов)



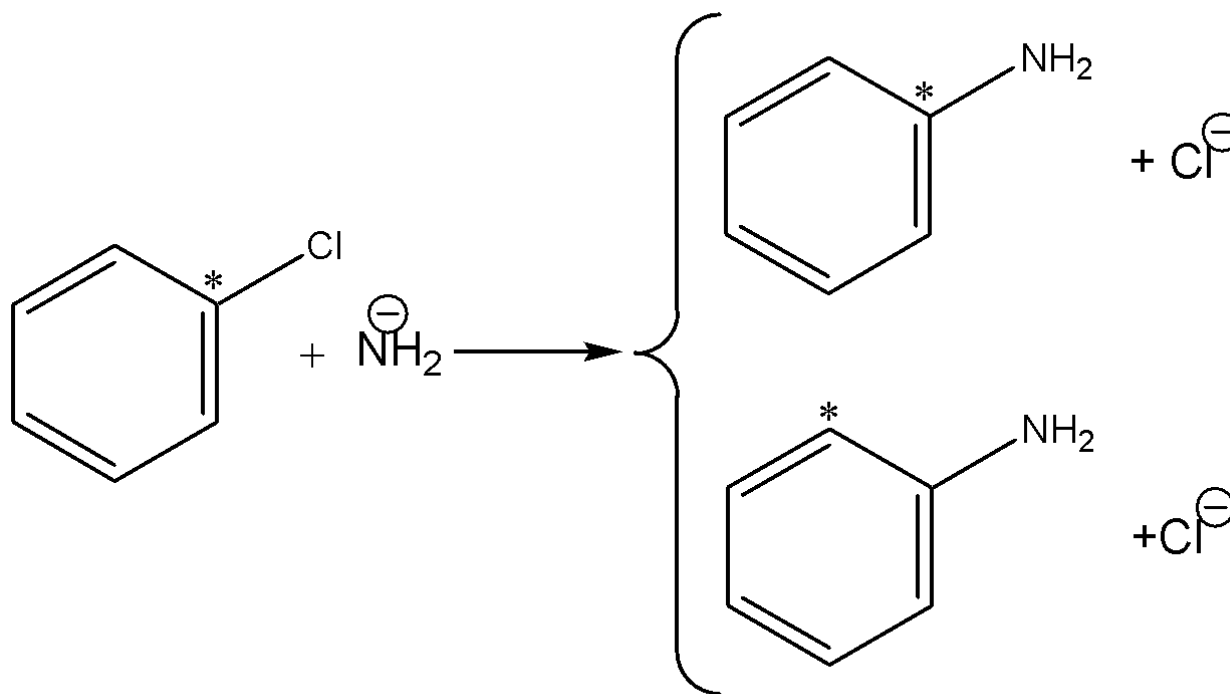
C* – меченый атом – атом углерода с повышенным содержанием нуклида (¹³C), Дает специфический сигнал в спектре ¹³C ЯМР.

2. Гидролиз сложных эфиров



O* – радиоактивный изотоп кислорода (^{18}O).

3. Аминирование галогенсодержащих ароматических соединений

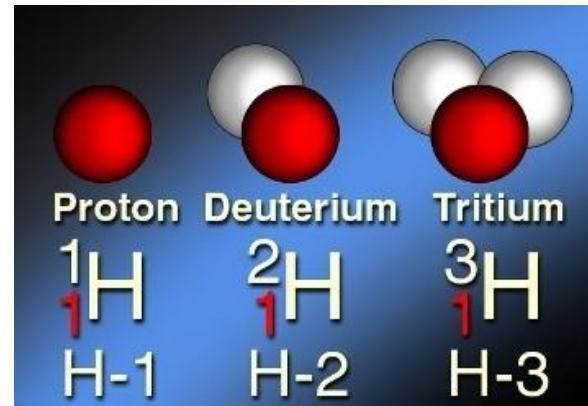


Кинетический метод в установлении механизма реакции

На основании предложенного механизма реакции составляются кинетические уравнения. Далее проводятся экспериментальные исследования изменения концентрации веществ (реагентов и продуктов) во времени. Зависимости, выявленные в результате обработки экспериментальных данных (интегральный и дифференциальный методы), сопоставляются с кинетическими уравнениями, выведенными на основании конкретного механизма (статистические методы, напр. МНК). Таким образом подтверждается или отвергается гипотеза о механизме.

Предложенный механизм должен объяснять наличие или отсутствие кинетического изотопного эффекта (КИЭ), а также его величину.

Нукли́д (лат. *nucleus* — «ядро» и др.-греч. εἶδος — «вид, сорт») — вид атомов, характеризующийся определённым массовым числом, атомным номером и энергетическим состоянием ядер и имеющий время жизни, достаточное для наблюдения.

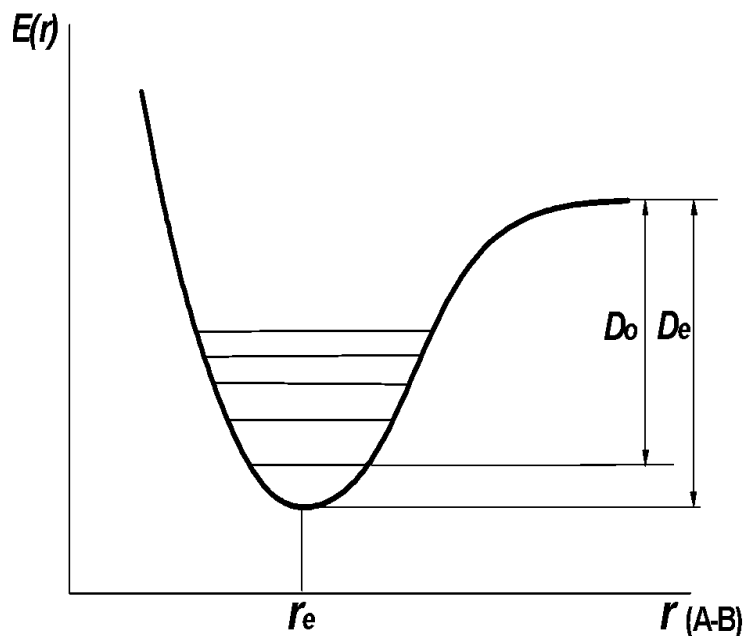


Это каждый отдельный вид атомов какого-либо химического элемента с ядром, состоящим из строго определённого числа протонов (Z) и нейтронов (N), и которое находится в определённом энергетическом состоянии (основном состоянии или одном из изомерных состояний).

Число протонов Z представляет собой **атомный номер элемента**, а сумма $A = Z + N$ — **массовое число**.

Нуклиды, имеющие одинаковый атомный номер, называются изотопами. Атомы изотопов являются атомами одного и того же химического элемента. Применение термина *изотоп* в единственном числе вместо термина *нуклид* хотя и, строго говоря, неверно, однако широко распространено.

В основе КИЭ лежит тот факт, что прочность связи двух атомов зависит от их массы, следовательно, при замещении одного атома его изотопом прочность связи изменяется. Причем сильнее всего этот эффект выражается при замене протия (H) на дейтерии (D), т.к. разность в их массах равна 100%.



D_0 – энергия диссоциации молекулы А-В из нулевого состояния.

Межъядерные расстояния и энергии диссоциации молекул водорода и его изотопов

| Молекула | Межъядерное расстояние, Å | Энергия диссоциации, эВ |
|----------|---------------------------|-------------------------|
| H_2 | 0,7416 | 4,477 |
| HD | 0,7414 | 4,512 |
| D_2 | 0,7416 | 4,555 |
| DT | 0,7416 | 4,570 |
| T_2 | 0,7416 | 4,588 |
| HT | 0,7416 | 4,524 |

При замене водорода дейтерием приведенная масса увеличивается, в результате чего энергия диссоциации также увеличивается, следовательно, связь C-D более прочная, чем C-H. В результате дейтерозамещенные соединения реагируют медленнее. Наблюдаемое различие в скорости дейтерированных и недейтерированных соединений называется **первичным кинетическим изотопным эффектом (КИЭ)**. Его определяют как отношение констант скоростей недейтерированного и дейтерированного соединений:

$$\frac{k_H}{k_D} \approx 6 \div 8$$

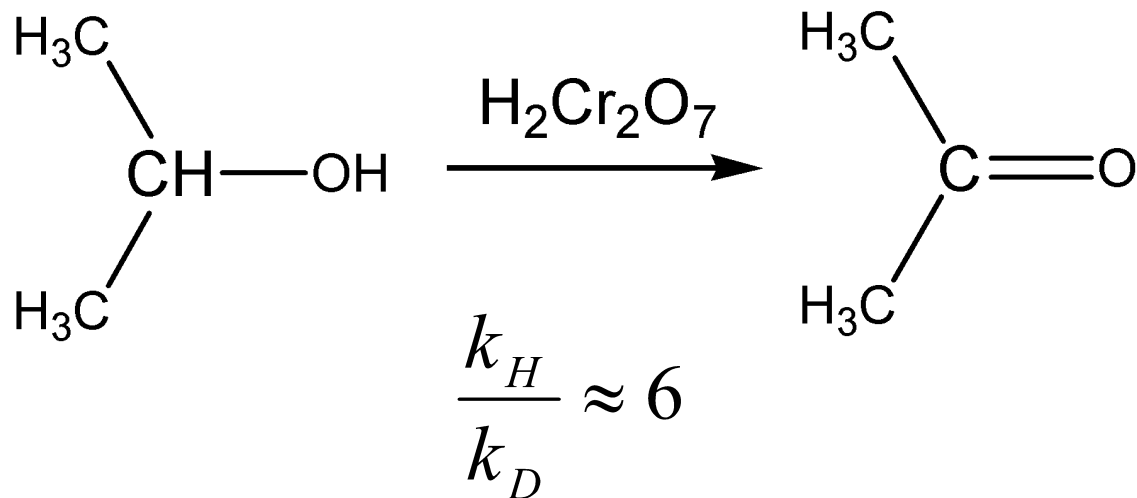
Величина КИЭ зависит от:

- силовой постоянной, которая определяется природой разрывающейся связи;

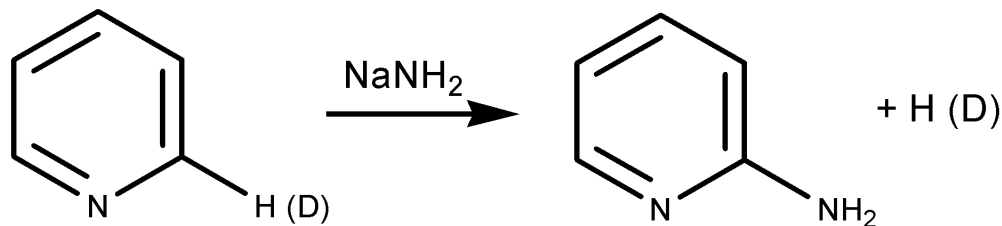
- температурой: чем выше температура, тем менее селективно протекает реакция, КИЭ уменьшается;

- насколько рассматриваемая связь разрывается в переходном состоянии на стадии лимитирующей скорости реакции:

если связь в переходном состоянии не изменится, то КИЭ не наблюдается. КИЭ также не наблюдается, когда к моменту достижения системой переходного состояния связь уже полностью разорвана и новая связь уже полностью образовалась.



Из отсутствия КИЭ также можно сделать вводы о механизме реакции. Например, в реакция Чичибабина:



КИЭ отсутствует, следовательно, на стадии, определяющей скорость превращения, не происходит разрыва связи C–H (C–D).

Вторичный КИЭ

Когда замещению подвергается не введенный в состав субстрата атом дейтерия, а соседний атом водорода, наблюдается незначительный КИЭ. Причина: при протекании химической реакции изменяются не только частоты валентных колебаний образующихся/разрывающихся связей, но также изменяются частоты колебаний соседних связей. Причина ВтКИЭ заключается в увеличении силовых констант связей C–H в результате замены атома водорода на атом дейтерия у соседнего атома углерода.

